

Japanese Patent No. 3266330

Japanese Application Laid-Open (JP-A) No. 5-208130

Assignee: BAYER AG

TITLE: MICROCAPSULE MADE OF ISOCYANATE  
WHICH INCLUDES GROUPS CONTAINING  
POLY(ETHYLENE OXIDE)

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare microcapsules in an energy-saving manner by using a polyisocyanate which consists exclusively or partially of reaction products of isocyanates having a functionality of 2, 3 or more with poly(ethylene oxide alcohol)s.

CONSTITUTION: A polyisocyanate to be used consists exclusively or partially of reaction products of isocyanates having a functionality of 2, 3 or more with poly(ethylene oxide alcohol)s. A substance to be enclosed in capsules and the polyisocyanate are dissolved in a hydrophobic solvent. The hydrophobic mixture is emulsified in water continuously or intermittently. Then a polyamine which can be reacted with the isocyanate is added to prepare microcapsules.

(19) 日本国特許庁 (J P)

# (12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3266330号

(P 3 2 6 6 3 3 0)

(45) 発行日 平成14年 3 月18日 (2002. 3. 18)

(24) 登録日 平成14年 1 月11日 (2002. 1. 11)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

B01J 13/14

A61K 7/46

A61K 7/46

9/50

9/50

C08G 18/10

B41M 5/165

18/79

C08G 18/10

B01J 13/00

請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平4-267917

(22) 出願日

平成 4 年 9 月11日 (1992. 9. 11)

(65) 公開番号

特開平5-208130

(43) 公開日

平成 5 年 8 月20日 (1993. 8. 20)

審査請求日

平成11年 3 月30日 (1999. 3. 30)

(31) 優先権主張番号

P 4 1 3 0 7 4 3. 7

(32) 優先日

平成 3 年 9 月16日 (1991. 9. 16)

(33) 優先権主張国

ドイツ (D E)

(73) 特許権者

591063187

バイエル アクチェンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン (番地なし)

Bayerwerk, Leverkusen, BRD

(72) 発明者

ハロ・トロイベル

ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクゼン・ドレスデナーシュトラッセ14

(72) 発明者

ユルゲン・バイサー

ドイツ連邦共和国デー4047ドルマーゲン11・クノルベーク22

(74) 代理人

100060782

弁理士 小田島 平吉

審査官

新居田 知生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ酸化エチレンを含有する基を有するイソシアネートから製造したマイクロカプセル

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 その製造に使用するイソシアネートが少なくとも二官能性イソシアネートと一価のポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物であることを特徴とする、ポリ尿素殻体を有するマイクロカプセル。

【請求項 2】 カプセルに封入する物質とポリイソシアネートとを疎水性溶媒に溶解させ、この疎水性混合物を水中で連続的にまたは断続的に乳化し、次いでイソシアネートと反応し得るポリアミンを添加するマイクロカプセルの製造方法であって、使用するポリイソシアネートが排他的にまたは部分的に 2 または 3 以上の官能性を有するイソシアネートと一価のポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物よりなるものであることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

2

【0001】 本発明は、ポリ酸化エチレンを含有する基を有するイソシアネートを使用する界面付加法により得られるマイクロカプセルに関するものである。

【0002】 界面付加法により、たとえば無炭素紙用のマイクロカプセルを製造することは公知である。この方法においては、無色の化合物として存在する染料および少なくとも二官能性のイソシアネートを疎水性液体に溶解させ、この疎水性混合物を一般には安定剤、すなわち保護コロイドとして作用する化学剤 (たとえば部分ケン化ポリ酢酸ビニル) を含有し、しばしば乳化剤、すなわち表面張力を低下させる化学剤を含有する水中で乳化させ、ついで、イソシアネートと反応し得るポリアミンを添加する。ついで、乳化した疎水性小滴の界面で重付加反応を起こさせて、疎水性小滴の周囲にポリウレタン-尿素壁を形成させる。最後に、高温で長時間の後処理を

実行することがしばしば必要である。この種の方法は、たとえばドイツ公開明細書 3 202 551、ヨーロッパ公開明細書 0 050 264 および米国特許明細書 4 193 889 に記載されている。

【0003】これらの方法による可能な限り小形のカプセルの製造は、たとえば高速のエネルギー集約的な攪拌系を用いる広範な乳化技術を必要とする。

【0004】これまで、5  $\mu$ l 以下の平均直径を有するカプセルを製造することは、極端な困難を伴ってはじめて可能であった。

【0005】ドイツ公開明細書 3 635 821 は、少なくとも 2 個のイソシアネート基と少なくとも 6 個の C 原子を有するアルキル基またはアルコキシ基とを有する芳香族イソシアネートを用いて製造したマイクロカプセルを開示している。この種のマイクロカプセルの製造はまた、広範な乳化技術と高温における長時間の後処理とを必要とする。

【0006】本発明の目標は、その製造において低い乳化経費で小形のカプセルを得ることも可能であるマイクロカプセルを提供することである。

【0007】その製造に使用するイソシアネートが少なくとも二官能性イソシアネートとポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物であることを特徴とするマイクロカプセルが、ここに見いだされた。本発明に従って使用する好ましいイソシアネートは、3 または 4 以上の官能性を有するイソシアネートとポリ酸化エチレンアルコールとの、そのポリ酸化エチレンアルコール基がウレタン基を通じて結合している反応生成物である。

【0008】使用するポリイソシアネートが排他的に、または部分的に 2 または 3 以上の官能性を有するイソシアネートとポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物よりなるものであることを特徴とする、カプセルに封入する物質とポリイソシアネートとを疎水性溶媒に溶解させ、この疎水性混合物を水中で連続的に、または断続的に乳化し、ついで、イソシアネートと反応し得るポリアミンを添加するマイクロカプセルの製造方法も見いだされた。

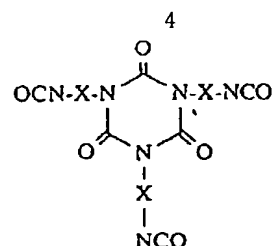
【0009】本発明に従って使用するポリイソシアネートは、たとえば少なくとも 2 の、好ましくは 3 または 4 以上の官能性を有する脂肪族、環状脂肪族および／または芳香族のイソシアネート、好ましくは脂肪族および／または環状脂肪族のイソシアネートをポリ酸化エチレンアルコールと反応させることにより得られる。

【0010】この種の反応に可能なイソシアネートの例は以下のものである。

【0011】a) 式

【0012】

【化 1】



【0013】式中、X は同一であっても異なっていてよく、アルキレンもしくはシクロアルキレン基であるのトリイソシアナート（シクロ）アルキルイソシアヌレート、および、その 2 個以上のイソシアヌレート環を含有するより高次の同族体との混合物。この種のイソシアヌレートには、たとえば 10 ないし 30 重量%の NCO 含有量と 3 ないし 3.5 の平均 NCO 官能性とを有するものが可能である。

【0014】b) 脂肪族的に結合したイソシアネート基を有するピウレット基、特にトリス-(6-イソシアナトヘキシル)-ピウレットおよびトリス-イソシアナトイソホロニルピウレットを有するポリイソシアネート、および、その高次の同族体との混合物。この種のイソシアネートには、たとえば 18 ないし 22 重量%の NCO 含有量と 3 ないし 3.5 の平均 NCO 官能性とを有するものが可能である。

【0015】c) 脂肪族的に、または環状脂肪族的に結合したイソシアネート基を有するウレタン基および／またはアロファネート基を有するポリイソシアヌレート、たとえば過剰量のヘキサメチレンジイソシアネートを多価アルコールと反応させて得られるもの。この種のイソシアネートには、たとえば 12 ないし 20 重量%の NCO 含有量と 3 の平均 NCO 官能性とを有するものが可能である。

【0016】d) ビス-(イソシアナトヘキシル)-オキサジアジントリオン。

【0017】イソシアネート d) とポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物をマイクロカプセル化に使用する場合には、ポリアミンは遊離の NCO 基と、および／または CO<sub>2</sub> の消失を伴って反応して、遮蔽イソシアネートであるオキサジアジントリオン環を有するカプセル壁を形成することができる。

【0018】少なくとも二官能性のイソシアネートとの反応に可能なポリ酸化エチレンアルコールの例は、活性 H 原子を含有する一価の、および／または多価の低分子物質の全てのエトキシル化生成物、たとえばアルコールまたはアミンのエトキシル化生成物、特にメタノール、n-ブタノール、シクロヘキサノール、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、フェノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、アニリン、トリメチロールプロパンおよび／またはグリセロールのエトキシル化生成物である。

【0019】本件ポリ酸化エチレンアルコールは、好ま

しくは少なくとも 6 個の、たとえば 6 ないし 70 個の、好ましくは 15 ないし 60 個の酸化エチレン単位を有する少なくとも 1 個のポリエーテル鎖を含有する。ここでのポリエーテル鎖は好ましくは酸化エチレン単位のみよりなるものであるが、他の酸化アルキレン単位、たとえば 40 重量% (存在する全酸化アルキレン単位を基準にして) 以内の酸化プロピレン単位をも含有しているもよい。

【0020】一価のポリ酸化エチレンアルコールが好ましい。

【0021】少なくとも 2 の、より良好には 3 または 4 以上の官能性を有するイソシアネートをポリ酸化エチレンアルコールと、なお平均で 1 分子あたり少なくとも 1.8 個の NCO 基を有する反応生成物 (= ポリイソシアネート) が生成するような比率で反応させることができる。この反応は一般に高温で、たとえば 50 ないし 130℃ で特に良好に進行する。

【0022】本発明記載のマイクロカプセルは、たとえば 0.1 ないし 100 重量%の、少なくとも二官能性のイソシアネートとポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物を含有するポリイソシアネートを用いて、非連続的に製造することができる。この量は、好ましくは 0.5 ないし 100 重量%、特に好ましくは 5 ないし 50 重量%である。本発明記載のマイクロカプセルの連続的製造に関しては、たとえば 0.1 ないし 20 重量%の、好ましくは 0.3 ないし 10 重量%の、特に好ましくは 0.7 ないし 7.5 重量%の、少なくとも二官能性のイソシアネートとポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物を含有するポリイソシアネートを使用することができる。100 重量%未満の、少なくとも二官能性のイソシアネートとポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物を含有するポリイソシアネートを使用する場合には、他の少なくとも二官能性のイソシアネートを混合物中に含有することも可能である。これらの他のイソシアネートには、たとえば界面付加法によるマイクロカプセルの製造に通常使用されるイソシアネートが、たとえば 2 ないし 6 の、好ましくは 2 ないし 3 の官能性を有する脂肪族、環状脂肪族および/または芳香族のイソシアネート、好ましくは脂肪族および/または環状脂肪族のイソシアネート、たとえばビス-(イソシアナトヘキシル)-オキサジアントリオン、トリス-(イソシアナトヘキシル)-ピウレットまたはトリス-(イソシアナトヘキシル) イソシアヌレート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびビス-(イソシアネートヘキシル)-ウレットジオンが可能である。

【0023】比較的高い蒸気圧を有する多官能性イソシアネートも、適宜にいわゆる予備重合体、すなわち多価アルコール、たとえばトリメチロールプロパンとの反応生成物の形状で使用するすることができる。この種の予備重

合体は比較的低い蒸気圧を有し、単量体をほとんど、または全く含有せず、比較的高い蒸気圧を有する多官能性イソシアネートの単量体より取り扱いが容易である。

【0024】カプセルの製造に必要な他の成分、すなわちカプセルに封入する物質、疎水性溶媒、水相およびポリアミンは、当該技術の現状に対応するものが可能である。カプセルに封入することの可能な物質の例は香油、植物保護剤、反応性接着剤および医薬であるが、無色形状で存在する染料を使用して無炭素紙の分野における使用のためのマイクロカプセルを製造するのが好ましい。

【0025】無色形状で存在する染料 (= いわゆる色形成剤) の挙げ得る例は、トリフェニルメタン化合物、ジフェニルメタン化合物、キサントゲン化合物、ベンズオキサジン化合物、チアジン化合物およびスピロピラン化合物であり、無色形状の染料の混合物も有用である。挙げ得る疎水性溶媒は：塩素化ビフェニル、塩素化パラフィン、綿実油、落花生油、パーム油、リン酸トリクレシル、シリコーン油、フタル酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル、部分水素化ターフェニル、アルキル化ビフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエーテル、アリールアルキルエーテルおよびより高次のアルキル化ベンゼン、ならびにこれらの疎水性溶媒のいずれかの混合物および 1 種または 2 種以上のこれらの疎水性溶媒とケロシン、パラフィンおよび/またはイソパラフィンとの混合物である。挙げ得るポリアミンの例は脂肪族の第 1 級および第 2 級のジアミンおよびポリアミンである。

【0026】マイクロカプセルの製造用の個々の成分の比率も、当該技術の現状に対応するものが可能である。たとえば問題のポリアミンは、イソシアネートに対して化学量論的比率で使用するすることができる。疎水性相は、たとえば 0.1 ないし 10 重量%の、好ましくは 1 ないし 8 重量%のカプセルに封入する物質、1 ないし 25 重量%の、好ましくは 4 ないし 18 重量%のポリイソシアネート、および全体を 100 重量%にする量の疎水性溶媒を含有することができる。疎水性相の水相に対する重量比は、たとえば 10 : 90 ないし 60 : 40、好ましくは 30 : 70 ないし 50 : 50 が可能である。

【0027】水相は安定剤、すなわち保護コロイドおよび/または粘性増強剤として作用する化学剤を含有することができる。この種の化学剤の例はゼラチン、ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリ酢酸ビニルおよびカルボキシメチルセルロースである。この種の化学剤は、たとえば水相を基準にして 0.05 ないし 5 重量%の量で存在することができる。一般には、温和な高温でマイクロカプセル形成を完成させるのが有利である。

【0028】本発明記載のマイクロカプセルは、通常の分散装置または乳化装置中で製造することができる。

【0029】この方法は、マイクロカプセル分散液とも

呼ばれる、カプセルに封入する物質をその溶媒とともにマイクロカプセルに封入された形状で含有する水性スラリーを与える。

【0030】マイクロカプセルに封入された無色形状の染料を含有するスラリーから出発すれば、適宜に結合剤および／または他の助剤を添加したのちに、裏面被覆紙を与えるそれ自体は公知の手法でこのスラリーを基材紙に適用し、これを色形成剤用の発色剤を含有する層で被覆した表面被覆紙に乗せて、無炭素紙のバッチを製造することができる。

【0031】本発明記載のマイクロカプセルは、幾つかの驚くべき利点を有する。これらは極めて小形のカプセルの、たとえば1ないし10  $\mu\text{m}$  の平均直径を有するカプセルの形状に製造することもできる。乳化段階では従前のものよりエネルギー消費がかなり少ない、すなわち、特定の寸法のマイクロカプセルの製造では従前よりエネルギー消費がかなり少なく、また、従前と同等のエネルギー消費ではより小形のマイクロカプセルが得られる。乳化剤は必要ではなく、ある場合には安定剤も省略することができる。適宜にマイクロカプセルの形成後に

従前より低温で、かつ／または従前より短時間で後処理を行うことができ、また、ある場合には全く省略することもできる。

【0032】本発明記載のマイクロカプセルは、この目的に必要な、本発明に従って使用するポリイソシアネート含有する油相と水相とよりなる乳濁液を含んで、連続法でも非連続法でも製造することができる。

【0033】本発明に従ってポリイソシアネートは、この種の乳濁液を連続的に、または非連続的に製造するために必要なエネルギーを顕著に減少させる。このこと

は、とりわけ、本発明に従えば、乳濁液を連続的に製造する場合に、一定のエネルギー供給では、またエネルギー供給を減少させた場合にも、製造したマイクロカプセルの粒子寸法を増大させることなく、単位時間あたりの流通量を顕著に増加させ得ることを意味する。

【0034】

【実施例】同一の市販の乳化装置を実施例1ないし10、13、15、16 および 17 のそれぞれに使用した。したがって、これらの実施例に示された速度は直接に、相対的なエネルギー消費に対応するものである。

【0035】乳濁液中の疎水性小滴の寸法と最終的なマイクロカプセル分散液中のマイクロカプセルの寸法とは実際上同等である。

【0036】実施例1（比較例）

45.1 g のビスイソシアナトヘキシルオキサジアジントリオンを、350.3 g の溶媒混合物（60 重量%の塩素化炭化水素、40 重量%の脂肪族炭化水素）と14.6 g の通常の色形成剤（ベンズオキサジン染料の無色形状）とよりなる 364.9 g の色形成剤溶液に溶解させた。得られる溶液を 506.4 g の1重量%ポリビニルアルコール

水溶液中、30℃ で乳化して平均粒子寸法 6.5  $\mu\text{m}$  の小滴を有する乳濁液を得た。これには 10,000 rpm の攪拌機速度が必要であった。ついで、83.6 g のジエチレントリアミン溶液を室温で添加した。アミン溶液の濃度は、これにより導入されるアミンの当量数がビスイソシアナトヘキシルオキサジアジントリオンにより導入される NCO の当量数に正確に相当するようなものであった。

【0037】2 時間後、攪拌しながら温度を徐々に 30℃ に上昇させ、さらに1時間後、35℃ に上昇させ、最後に 4 時間、60℃ に上昇させた。ここで尿素の生成が完了し、10 時間攪拌したのちには遊離のイソシアネートはもはや検出し得なかった。通常的手法で紙を被覆し得る、41 重量%のマイクロカプセル分散液が生成した。

【0038】実施例2（比較例）

60 g のビスイソシアナトヘキシルオキサジアジントリオンを、黒色発色性無色ベンズオキサジン染料の 4 重量%のジイソプロピルナフタレン溶液よりなる340 g の色形成剤溶液に溶解させた。得られる溶液を 488.5 g の1重量%ポリビニルアルコール水溶液中、30℃、10,000 rpm で乳化して平均粒子寸法 7.5  $\mu\text{m}$  の小滴を形成させた。9 重量%のジエチレントリアミン水溶液 111.5 g を添加して界面付加を起こさせた。続く後処理は実施例1の記載と同様にして行った。

実施例3

a) 基本的にビス-(6-イソシアナトヘキシル)-ウレトジオンとトリス-(6-イソシアナトヘキシル) イソシアヌレートとの混合物よりなる、23℃ において150 mPa・s の粘性、21.6 重量%の NCO 含有量および 2.6 の平均 NCO官能性を有する二量体および三量体の 1,6-ジイソシアナトヘキサン混合物 1000g を、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンを基剤とする、1210 の分子量を有する単官能性ポリ酸化エチレンアルコール 80.8 g と、110℃ で 2.5 時間反応させた。反応生成物は 19.2 重量%の NCO 含有量を有していた。

【0039】b) この反応生成物 60 g を 340 g の、これも実施例2で使用した色形成剤溶液に溶解させ、得られる溶液を 493.4 g の1重量%ポリビニルアルコール水溶液中、10,000 rpm で乳化させた。この乳濁液にジエチレントリアミンの 9重量%水溶液 105 g を添加し、実施例1の記載と同様にして後処理を行った。

【0040】c) ここで、平均寸法 1.7  $\mu\text{m}$  のカプセルよりなる、極端に微細に分割された 40 重量%のマイクロカプセル分散液が得られた。このマイクロカプセル分散液は、通常的手法で紙を被覆することができる。

【0041】実施例4

乳化装置を半分の速度、すなわち 5000 rpm のみで作動させたことを除いて実施例3を繰り返した。ここで

は、そのカプセルが 4  $\mu\text{m}$  の平均寸法を有する 40 重量 % のマイクロカプセル分散液が得られた。

#### 【0042】実施例 5

上記のポリビニルアルコール溶液を単に対応する量の水で置き換えたことを除いて、他の諸条件は変化させることなく実施例 3 を繰り返した。ここでは、そのカプセルが 2.7  $\mu\text{m}$  の平均寸法を有する安定なマイクロカプセル分散液が得られた。この分散液は通常の手法で背面被覆紙に加工することができる。

#### 【0043】実施例 6

アミンの添加後に混合物を 40℃ で 30 分のみ攪拌したことを除いて実施例 5 を繰り返した。ここでは、そのカプセルが 2.8  $\mu\text{m}$  の平均寸法を有するカプセル分散液が得られた。カプセル壁が非透過性であることが見いだされた。この分散液は通常の手法で背面被覆紙に加工することができる。

#### 【0044】実施例 7

1,6-ジイソシアナトヘキサン（基本的に N, N', N''-トリス-(6-イソシアナトヘキシル)-ピウレットとその高次の同族体とよりなるもの；NCO 含有量 21.0 重量%；平均 NCO 官能性 2.6）を基剤とするピウレットポリイソシアネート 1000 g を実施例 3 と同一のポリ酸化エチレンアルコール 80.8 g と、110℃ で 2 時間反応させて得られたイソシアネート 60 g を、326.4 g の溶媒（70 重量%のジイソプロピルナフタレンと 30 重量%のパラフィンとの混合物）と 13.6 g の、これも実施例 1 で使用した色形成剤とよりなる 340 g の色形成剤溶液に溶解させた。得られた溶液を 494 g の水中で乳化させて、平均粒子寸法 2.3  $\mu\text{m}$  の小滴を有する乳濁液を得た。これには 10,000 rpm の攪拌機速度が必要であった。アミンとの反応は実施例 3 と同一の方法で行った。後処理は、40℃ で 30 分間攪拌することよりなるものであった。ここで、通常の手法で紙を被覆し得る 40 重量%のマイクロカプセル分散液が得られた。

#### 【0045】実施例 8

イソホロンジイソシアネートの三量化により得られた、3.3 の平均 NCO 官能性を有するイソシアナトイソシアヌレート芳香族溶媒混合物中の 70 重量%溶液（溶液の NCO 含有量 11 重量%）1428 g を、80.8 g のポリ酸化エチレンアルコール（n-ブタノールを基剤とするもの、分子量 1145）と、110℃ で 2.5 時間反応させた。得られた溶液 83.5 g（溶媒含有量 23.8 g）を、これも実施例 1 で使用した無色のベンズオキサジン染料の、70 重量%のジイソプロピルナフタレンと 30 重量%のイソパラフィンとの混合物中の 4.3 重量%溶液 316.2 g に溶解させ、得られた溶液を 526 g の水中で、10,000 rpm で乳化させた。ここでの平均小滴寸法は 2.1  $\mu\text{m}$  であった。9 重量%のジエチレントリアミン溶液 73.5 g を添加し、40℃ で 30 分間攪拌したのちに、通常の手法で背面被覆紙に加工し得る、安定な 40 重量%

のカプセル分散液が得られた。

#### 【0046】実施例 9

85 重量%の、1,6-ジイソシアナトヘキサンの二量体および三量体と実施例 3 により詳細に記述したポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物と 15 重量%のキシリレンジイソシアネート（異性体の混合物、NCO 含有量 40 重量%）とよりなるイソシアネート混合物 60 g を、実施例 1 でも使用した色形成剤溶液 340 g に溶解させ、得られた溶液を 479 g の水中で、4000 rpm で乳化させた。9 重量%のジエチレントリアミン水溶液 121 g を添加し、30℃ で 30 分間攪拌したのちに、8.5  $\mu\text{m}$  の平均寸法を有するカプセルを含有する 40 重量%のカプセル分散液が得られた。この分散液は、通常の手法で背面被覆紙に加工することができる。

#### 【0047】実施例 10

成分 A：実施例 3 により詳細に記述した二量体および三量体の 1,6-ジイソシアナトヘキサンとポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物。

【0048】成分 B：トリレンジイソシアネート（異性体の混合物）をトリメチロールプロパンと 3：1 のモル比で反応させ、反応生成物を使用して酢酸エチル中 75 重量%の溶液を製造した（溶液の NCO 含有量 12.0 重量%）。

【0049】30 g の成分 A と 40 g の成分 B との混合物を、クリスタルバイオレットラクトンのフタル酸ジメチル中の 5 重量%溶液 330 g に溶解させた。この透明な溶液をポリビニルアルコールの 1 % 水溶液 513 g 中、28℃、5000 rpm で乳化させた。ここでの平均小滴寸法は 3.8  $\mu\text{m}$  であった。ジエチレントリアミンの 9 重量%水溶液 86.4 g をこの乳濁液に添加してマイクロカプセル分散液を形成させた。

【0050】この直後に、製造したままのマイクロカプセル分散液の試料を市販の粘土基剤の表面被覆紙のシート上にたらし、乾燥後においても青い発色は観測し得ず、十分に不透過性のカプセルの存在を示した。

#### 【0051】実施例 11

実施例 10 でも使用した成分 A 30 g とピウレット基を含有するヘキサメチレンジイソシアネートオリゴマー（NCO 含有量 23.4 重量%）30 g との混合物を、6 重量%の  $\gamma$ -ヘキサクロロシクロヘキサン（リンダン）と 94 重量%の工業規格のクロロパラフィンとよりなる溶液 340 g と混合した。得られた溶液を 600 ml の水を含有する容器に移し、ここで、1000 rpm の高速攪拌機を用いて 25℃ で乳濁液に加工した。ついで、5 重量%のエチレンジアミン水溶液 152g を、連続的に、しかし低速で攪拌しながら 30 分かけて添加し、続いて、この混合物を 40℃ でさらに 2 時間攪拌した。

【0052】ここでは、平均寸法 40  $\mu\text{m}$  のカプセルを有する 35 重量%のマイクロカプセル分散液が得られた。この分散液は、殺虫性（insecticidal）リンダンの

緩徐放出配合剤に好適である。

【 0 0 5 3 】 実施例 1 2 - 1 7

それぞれの場合に、混合物（一方の成分はグループ 1 ないし 3 から、一方の成分はグループ 4 ないし 6 から）の形状の以下のイソシアネートを使用した：

イソシアネート 1：ビスイソシアナトヘキシルオキサジアジントリオン

イソシアネート 2：トリスイソシアナトヘキシルピウレット

イソシアネート 3：トリスイソシアナトヘキシルイソシアヌレート

イソシアネート 4：E P-A2-0 206 059 の実施例 6 に詳細に記述されているポリイソシアネートとポリエステルとの反応生成物。

【 0 0 5 4 】 イソシアネート 5：E P-A2-0 206 059 の実施例 9 に詳細に記述されている疎水化されたトリスイソシアナトヘキシルイソシアヌレート。

【 0 0 5 5 】 イソシアネート 6：E P-A2-0 206 059 の実施例 12 に詳細に記述されている三量体イソホロンジイソシアネートとポリ酸化エチレンアルコールとの溶媒含有反応生成物。

【 0 0 5 6 】 以下の色形成剤を使用した：

色形成剤 1：ベンズオキサジン型の黒発色性無色染料

色形成剤 2：クリスタルバイオレットラクトン

以下の疎水性溶媒を使用した：

溶媒 1：KMC<sup>®</sup>

溶媒 2：エクソル (Exxsol<sup>®</sup>) D100S

それぞれ 60 g のイソシアネート混合物をそれぞれ 340 g の色形成剤溶液に溶解させ、得られた溶液を、x がいずれの場合にも導入した NCO 基の導入したアミン基に対する比が正確に化学量論的であるように選択したものである、600 - x g の水相中で乳化させ、この乳濁液に x g のジエチレントリアミンの 9 重量%水溶液を添加した。

【 0 0 5 7 】 続いて、得られたカプセル分散液を、40℃で全体で 30 分攪拌した。

【 0 0 5 8 】 以下の表 1 は、それぞれの場合に得られたマイクロカプセル分散液中のカプセルの詳細と寸法とを示す：

【 0 0 5 9 】

【 表 1 】

表 1

実施例 番号	使用した イソシアネート 型	重量比	色形成剤 (C. F.) 溶液	水相	攪拌 速度 (rpm)	平均カプ セル直径 (μm)
12	1 および 4	1 : 1	4.0 重量%の C. F. 1 57.6 重量%の溶媒 1 38.4 重量%の溶媒 2	水のみ	1000*)	50
13	3 および 5	1 : 1	4.0 重量%の C. F. 1 96.0 重量%の溶媒 1	水のみ	8000	5.5
14	2 および 4	95 : 5	5.0 重量%の C. F. 2 95.0 重量%の溶媒 1	1 重量% の PVA 水溶液	1000*)	73
15	2 および 4	95 : 5	5.0 重量%の C. F. 2 95.0 重量%の溶媒 1	1 重量% の PVA 水溶液	10,000	3.2
16	2 および 4	1 : 1	5.0 重量%の C. F. 2 95.0 重量%の溶媒 1	水のみ	10,000	1.7
17	1 および 6	90 : 10	5.0 重量%の C. F. 2 95.0 重量%の溶媒 1	1 重量% の PVA 水溶液	10,000	3

\*) 通常の実験室用攪拌機を用いて攪拌した

実施例 1 8 - 2 1

(実施例 18 および 19 は比較の目的のためのものであり、実施例 20 および 21 は本発明記載のものである)。

【 0 0 6 0 】 これらの実施例は、マイクロカプセルを含有する分散液を製造し得る水中油型乳濁液の連続製造に関するものである。

【 0 0 6 1 】 使用したポリイソシアネート：実施例 18

および 19：ビス-(イソシアナトヘキシル)-オキサジアジントリオン

実施例 20 および 21：1 重量%の実施例 3 a) に従って製造したポリイソシアネートと 99 重量%のビス-(イソシアナトヘキシル)-オキサジアジントリオンとの混合物

使用した色形成剤溶液：50 重量%のクロロパラフィン

(型：メフレックス (Meflex<sup>®</sup>) DA 029) と 50 重量%

のドデシルベンゼン（型：マーリカン（Marlikan<sup>®</sup>）との混合物に溶解させた3.6重量%のクリスタルバイオレットラクトン。

【0062】使用したポリビニルアルコール溶液：脱イオン水に溶解させた1重量%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル（型：エアボル（Airvol<sup>®</sup>）523）。

【0063】使用したアミン溶液：脱イオン水に溶解させた9重量%のジエチレントリアミン。

表 2

	実施例			
	18	19	20	21
	比較例	本発明記載のもの		
色形成剤溶液 (kg/時)	360	500	500	500
ポリイソシアネート (kg/時)	40	55.5	55.5	55.5
ポリビニルアルコール溶液 (kg/時)	525.5	729.9	729.9	729.9
アミン溶液 (kg/時)	74.4	103.3	103.3	103.3
乳化装置の回転数 (分 <sup>-1</sup> )	3245	3245	3245	2910
乳化中の温度 (℃)	30	30	30	30
全流量 (kg/時)	1000	1388.7	1388.7	1388.7
粒子寸法範囲 (μm)	6.8	7.6	5.7	6.0

実施例 18 ないし 21 は以下の事項を説明する：

－ 乳化装置の毎分 3245 回の回転数において、また通常のポリビニルアルコールでの 1000 kg/時の全流量においては、6.8 μm の寸法を有する粒子が得られる（実施例 18）。

【0066】－ 全流量を 1388.7 kg/時に増加させ、他の全ての変量は変化させなければ、得られる粒子の寸法を 6.8 μm から 7.6 μm に増大させる（実施例 19）。

【0067】－ 本発明に従って使用するポリイソシアネート 30 を含有する混合物を（通常のポリイソシアネートに替えて）使用すれば、高い全流量において粒子の寸法を 7.6 μm から 5.7 μm に低下させる（実施例 20）。

【0068】－ 乳化装置に供給するエネルギーを減少（毎分の回転数で表して約 10 %）させ、他の全ての変量は変化させなければ、粒子寸法を 6.0 μm に増大させる（実施例 21）。しかし、この粒子寸法は本発明に従って作業しない場合に得られる粒子寸法と比較すれば 40 顕著に小さい。

【0069】－ 本発明に従って使用するポリイソシアネートを用いれば、3 種までの変量、すなわち乳化に必要なエネルギー、全流量および粒子寸法に好ましい影響を与えることが可能である。

【0070】本発明の主たる特徴および態様は以下のとおりである。

【0071】1. その製造に使用するイソシアネートが少なくとも二官能性イソシアネートとポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物であることを特徴とする、ポリ尿素殻体を有するマイクロカプセル。

【0064】色形成剤溶液、ポリイソシアネートおよびポリビニルアルコール溶液を、連続的に作動している乳化装置に供給した。乳化の詳細およびその結果は表 2 に見られる。乳化装置から出たのちの乳濁液に上記のアミン溶液を添加した。ここでは、カプセルの製造に使用した全ての物質を挙げるに留める。

【0065】

【表 2】

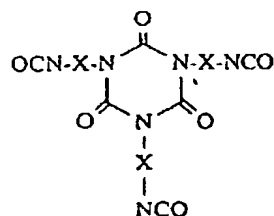
【0072】2. その製造に使用するイソシアネートが 3 または 4 以上の官能性を有するイソシアネートとポリ酸化エチレンアルコールとの、そのポリ酸化エチレンアルコール基がウレタン基を通じて結合している反応生成物であることを特徴とする1. 記載のマイクロカプセル。

【0073】3. 使用するポリイソシアネートが排他的に、または部分的に 2 または 3 以上の官能性を有するイソシアネートとポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物よりなるものであることを特徴とする、カプセルに封入する物質とポリイソシアネートとを疎水性溶媒に溶解させ、この疎水性混合物を水中で連続的に、または断続的に乳化し、ついでイソシアネートと反応し得るポリアミンを添加するマイクロカプセルの製造方法。

【0074】4. 使用するポリイソシアネートが、  
a) 式

【0075】

【化 2】



【0076】式中、X は同一であっても異なってもよく、アルキレンもしくはシクロアルキレン基であるのトリイソシアナト（シクロ）アルキルイソシアヌレート、または適宜にその高次の同族体との混合物、または、



b) 脂肪族的に結合したイソシアネート基を有するビウレット基を有する、適宜にその高次の同族体と混合したポリイソシアネート、または、

c) 脂肪族的に、または環状脂肪族的に結合したイソシアネート基を有するウレタン基および／またはアロファネート基を有するポリイソシアヌレート、および／または、

d) ビスイソシアナトヘキシルオキサジアジントリオンと、活性 H 原子を含有する一価または多価の低分子物質のエトキシル化生成物との反応により得られるものであることを特徴とする 3. 記載の方法。

【0077】5. 上記のポリ酸化エチレンアルコールが少なくとも1個の、少なくとも6個の酸化エチレン単位を有するポリエーテル鎖を含有するものであることを特徴とする 3. および 4. 記載の方法。

【0078】6. 非連続法に対しては使用するポリイソシアネートが 0.1 ないし 100 重量%の少なくとも二官能性のイソシアネートとポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物および適宜に界面付加法によるマイクロカプセルの製造に通常使用されるイソシアネートを含有し、連続法に対しては使用するポリイソシアネートが 0.1 ないし 20 重量%の少なくとも二官能性のイソシアネートとポリ酸化エチレンアルコールとの反応生成物および界面付加法によるマイクロカプセルの製造に通常使用されるイソシアネートを含有することを特徴とする 3. ないし 5. 記載の方法。

【0079】7. 上記の少なくとも二官能性のイソシ

アネートの 0.1 ないし 30 モル%、好ましくは 0.5 ないし 10 モル%がポリ酸化エチレンアルコールとの反応で親水性化されていることを特徴とする 3. 記載の方法。

【0080】8. カプセルに封入する物質が香料油、植物保護剤、反応性接着剤、医薬または無色形状で存在すべき染料よりなるものであり、上記の疎水性溶媒が塩素化ビフェニル、塩素化パラフィン、綿実油、落花生油、パーム油、リン酸トリクレシル、フタル酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル、シリコーン油、部分水素化ターフェニル、アルキル化ビフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエーテル、アリアルアルキルエーテル、より高級のアルキル化ベンゼン、これらの疎水性溶媒の混合物および／または1種または2種以上のこれらの疎水性溶媒とケロシン、パラフィンおよび／またはイソパラフィンとの混合物、ならびに脂肪族第1級および第2級のジアミンおよび／またはポリアミンよりなるポリアミンよりなるものであることを特徴とする 3. ないし 6. 記載の方法。

【0081】9. 上記の無色形状で存在する、トリフェニルメタン化合物、ジフェニルメタン化合物、キサンテン化合物および／またはベンズオキサジン化合物よりなる染料がマイクロカプセルに封入されていることを特徴とする 3. ないし 8. 記載の方法。

【0082】10. 上記の水相が 0.05 ないし 5 重量%の安定剤を含有することを特徴とする 3. ないし 9. 記載の方法。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

18/79

B41M 5/12

112

(72) 発明者

ヘルムート・ライフ

ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルク

ーゼン1・パウルークレーーシュトラ

セ68アイ

(56) 参考文献 特開 昭60-227828 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. <sup>7</sup>, D B 名)

B01J 13/00 - 13/22